

1 / 1 OrderPatent

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **11343402 A**(43) Date of publication of application: **14.12.1999**(51) Int. Cl. **C08L 71/02**

B01J 13/00, C08K 5/05, C08L 83/04, D06M 15/643

(21) Application number: **10165894**(22) Date of filing: **29.05.1998**(71) Applicant: **MATSUMOTO YUSHI SEIYAKU  
CO LTD**(72) Inventor: **KANAMORI JUNJI  
MASAKI TAKAO**(54) **METHANOL EMULSION COMPOSITION**

## (57) Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To obtain a methanol emulsion composition emulsified only with an organic solvent and containing no water at all or the water in the required minimal amount.

**SOLUTION:** This methanol emulsion composition is obtained by emulsifying and dispersing (a) a modified silicone and (b) an alkylene oxide adduct to a monohydric or a dihydric alcohol or an aromatic alcohol with methanol. The emulsifying agent (b) can be replaced with (c) a phosphoric ester or (d) a monoester compound of a specific dicarboxylic acid and other non-ionic surfactants.

COPYRIGHT: (C)1999,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-343402

(43) 公開日 平成11年(1999)12月14日

(51) Int.Cl. <sup>4</sup>	識別記号	F I
C 0 8 L 71/02		C 0 8 L 71/02
B 0 1 J 13/00		B 0 1 J 13/00 A
C 0 8 K 5/05		C 0 8 K 5/05
C 0 8 L 83/04		C 0 8 L 83/04
D 0 6 M 15/643		D 0 6 M 15/643
審査請求 未請求 請求項の数6 F D (全 5 頁)		
(21) 出願番号	特願平10-165894	(71) 出願人 000188951 松本油脂製菓株式会社 大阪府八尾市波川町2丁目1番3号
(22) 出願日	平成10年(1998)5月29日	(72) 発明者 金森 潤二 大阪府八尾市波川町2丁目1番3号 松本 油脂製菓株式会社内 (72) 発明者 正木 隆雄 大阪府八尾市波川町2丁目1番3号 松本 油脂製菓株式会社内

(54) 【発明の名称】 メタノールエマルション組成物

(57) 【要約】

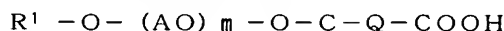
【目的】 水を全く或いは必要最小限しか含有せず、有機溶媒のみで乳化した、メタノールエマルション組成物を提供する。

【構成】 (a) 変性シリコーンを (b) 一価或いは二価アルコール又は芳香族アルコールのアルキレンオキシド付加物をメタノールで乳化分散させる事により得られる事を特徴とするメタノールエマルション組成物。乳化剤 (b) は、(c) リン酸エステル、又は (d) 特定のジカルボン酸のモノエステル化合物とその他のノニオン界面活性剤に代えることができる。

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 (a) 変性シリコーンと (b) 一価或いは二価アルコール又は芳香族アルコールのアルキレンオキシド付加物をメタノールで乳化分散させた事の特徴とするメタノールエマルジョン組成物。

【請求項 2】 (a) 変性シリコーンと (c) 一価或いは二価アルコール又は芳香族アルコールのアルキレンオキ



1

【請求項 4】 前記変性シリコーンがアミノ変性シリコーン、ポリエーテル変性シリコーン、カルボキシル変性シリコーン、エポキシ変性シリコーン、カルピノール変性シリコーンである請求項 1～3 に記載のメタノールエマルジョン組成物。

【請求項 5】 乳化助剤として有機酸、無機酸、有機アミンを併用する請求項 1～3 に記載のメタノールエマルジョン組成物。

【請求項 6】 変性シリコーンを 0.5～90 重量%含有し、一価或いは二価アルコール又は芳香族アルコールのアルキレンオキシド付加物を乳化剤として 99.5～10 重量%含有することを特徴とする請求項 1 に記載のメタノールエマルジョン組成物。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明はメタノールエマルジョン組成物に関する。更に詳しくは水を全く或いは必要最小限しか含有せず、有機溶媒のみで乳化した、メタノールエマルジョン組成物に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 従来、高分子ポリマーをジメチルホルムアミド等の有機溶剤に溶解させ、水の中に吐出させて合成繊維を得るのは良く知られた事実である。しかしながら有機溶剤から有機溶剤へ吐出させて合成繊維を得る方法は最近になって確立された技術で工業化には至っていない。有機溶剤中に吐出させる場合も繊維同士の膠着や静電気の問題は避けられず、有機溶媒で乳化した乳化物の要請はあったが、そのような乳化物はないのが現状である。しかし、有機溶剤による完全クロウズドシステムが開発されて、有機溶剤による乳化物の要請は日にましてその要望が強くなった。

【0003】 これまでにこれらの変性シリコーンを水に乳化分散させた例はあるが、有機溶剤で乳化した例は殆どなく、本発明は有機溶剤による完全クロウズドシステムで生産される、合成繊維用油剤組成物としては新規な発明であるといえる。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 本発明の目的は処理剤として水を殆ど含まず、有機溶剤によって乳化したエマルジョンを工程油剤として使用する事によって、十分な膠着防止性能を発揮するメタノールエマルジョン組成物を提供することにある。

\*キシド付加物のリン酸エステルをメタノールで乳化分散させた事の特徴とするメタノールエマルジョン組成物。

【請求項 3】 (a) 変性シリコーンと (d) 式 1 で示されるジカルボン酸のモノエステル化合物とその他のノニオン界面活性剤をメタノールで乳化分散させた事の特徴とするメタノールエマルジョン組成物。

【0005】

【問題点を解決するための手段】 すなわち本発明は、

(a) 変性シリコーンと (b) 一価或いは二価アルコール又は芳香族アルコールのアルキレンオキシド付加物をメタノールで乳化分散させて得られるメタノールエマルジョン組成物により達成する事が出来る。

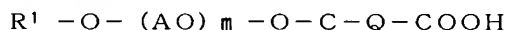
【0006】 本発明の特徴は、変性シリコーンを有機溶剤特にメタノールやエタノールに乳化分散させる方法として変性シリコーンと一価或いは二価アルコール又は芳香族アルコールのアルキレンオキシド付加物の混合物にメタノールやエタノールを加えつつ好ましくは剪断力の強い攪拌機によって乳化反転して、乳化分散液とする。得られる変性シリコーンのメタノールエマルジョンは水を全く或いは必要最小限しか含まない点にある。

【0007】 本発明において使用し得る変性シリコーンはアミノ変性シリコーン、ポリエーテル変性シリコーン、カルボキシル変性シリコーン、エポキシ変性シリコーン、カルピノール変性シリコーン、フェノール変性シリコーン等が挙げられる。又、変性シリコーンの構造は有機基の位置により、側鎖型、両末端型、片末端型、側鎖両末端型等があるが、その何れでも良い。又、乳化が十分達成出来るなら、変性シリコーンとジメチルシリコーンを適宜に併用使用する事もできる。本発明で使用されるアミノ変性シリコーンの粘度は 25℃において 5 センチストークス以上で 20,000 センチストークス以下、アミノ当量は 100～30,000 が好適である。更にエポキシ変性シリコーンは 25℃における粘度が 10 センチストークス以上で 20,000 センチストークス以下、又エポキシ当量は 100～10,000 が好適である。更にカルボキシル変性シリコーンは 25℃における粘度が 10 センチストークス以上で 10,000 センチストークス以下、又カルボキシ当量は 100～10,000 が好適である。又、ポリエーテル変性シリコーンはそれ自体が、メタノールに溶解するものがあるので、乳化剤の代わりに使用可能であり、25℃における粘度が 10 センチストークス以上で 20,000 センチストークス以下、ポリエーテル基が分子量に対して 3 モル～200 モル付加しているものが好適である。

【0008】 本発明に使用する一価或いは二価アルコールおよび芳香族アルコールのアルキレンオキシド付加物において、上記一価或いは二価アルコールとしては炭素数 8～22 の脂肪族アルコール類等が例示出来るが、乳

化力の強い炭素数 12～18 のアルコール類で、アルキレンオキシドの付加モル数が 5～20 のものが好ましい。又、芳香族アルコールとしてはフェノール、アルキル基を 1 個または複数個有するフェノール等の単環フェノール類（芳香環 1 個を有するフェノール）、フェニルフェノール、クミルフェノール、ベンジルフェノール、ビスフェノール、ナフトール等の多環フェノール類（芳香環を 2 個以上有するフェノール）等が挙げられる。このうちで好ましいのはオクチルフェノール、ノニルフェノールであり、アルキレンオキシドの付加モル数は 5～20 が好ましい。これは乳化力を考えた時、一価、二価アルコールの場合と同じである。

【0009】上記一価或いは二価アルコール及び芳香族アルコールに付加するアルキレンオキシドとしては炭素数 2～4 のオキシエチレン（EO）、オキシプロピレン（PO）、オキシブチレン（BO）が挙げられる。これ\*



〔式中、 $R^1$  は炭素数 6～22 の炭化水素基、例えば分岐を有していてもよい飽和又は不飽和のアルキル基、アラルキル基、又はアルキル基が置換していてもよいアリール基；A は炭素数 2～4 の分岐を有していてもよいアルキレン基、又は混合アルキレン基、例えばエチレン、プロピレン、トリメチレン、ブチレン、イソブチレンなど、特にエチレン又はエチレンとプロピレンの混合基；m は 0～20、特に 5～15 の数；及び Q はジカルボン酸残基、例えば不飽和結合を有していてもよい炭素数 1～8 の炭化水素基、具体的にはマロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、マレイン酸、フマル酸、シトラコン酸、メサコン酸、イソフタル酸、テレフタル酸などのジカルボン酸残基、特にコハク酸残基を示す。〕

化学式 1 で示されるジカルボン酸のモノエステルの 10～100 重量%と、その他のノニオン界面活性剤 90～0 重量%を混合し、この混合物を用いて変性シリコーンをメタノールに乳化させる。その他のノニオン界面活性剤としては特に限定的ではなく、一般に入手できる典型的なノニオン界面活性剤を適宜使用すればよい。

【0012】ジカルボン酸のモノエステルとその他のノニオン界面活性剤の配合比は、対象とする変性シリコーンの乳化が十分に達成されればよいが、好適な結果を得るためにはジカルボン酸モノエステルを少なくとも両者合計重量の 10 重量%以上、より好ましくは 30 重量%以上とする。

【0013】更に本発明の乳化助剤として、有機酸、無機酸、有機アミンを併用すると好適なエマルジョンを得ることができる。有機酸としては氷酢酸、無水酢酸、プロピオン酸等の水を含有しないものが例示される。水は出来るだけ制限するという観点から、含水物は避けたいが、90%酢酸や90%乳酸も使用量を限定すれば使用可能である。無機酸としては水は出来るだけ制限すると

\*らのオキシアルキレンは 2 種類以上を併用することができ、ランダムまたはブロックのいずれの付加形態であってもよい。このうちで好ましいのはオキシエチレン（EO）で付加モル数は通常 3～50 モル、好ましくは 5～20 モルである。

【0010】上記一価或いは二価アルコール及び芳香族アルコールのアルキレンオキシド付加物を無水リン酸等でリン酸化したリン酸エステル類も乳化剤として適宜に使用出来る。又、リン酸エステルのリン酸化度は 0.01 モル～1.0 モルが好ましく使用出来る。

【0011】上記一価或いは二価アルコール及び芳香族アルコールのアルキレンオキシド付加物は脂肪酸ジカルボン酸と反応してモノエステルとした後に他のノニオン活性剤と併用される。ジカルボン酸のモノエステルとしては化学式 1 で示される化合物が例示される。

いう観点から比較的高濃度の 75%リン酸が挙げられる。有機アミンはモノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン等が例示される。添加量は出来るだけ少量が好ましく、0.01%～10%の範囲であり、0.5%～3%がより好ましい。

【0014】本発明の変性シリコーンをメタノールに乳化分散させる方法としては、変性シリコーンを 0.5～90 重量%、好ましくは 10～70 重量%と乳化剤として一価或いは二価アルコール又は芳香族アルコールのアルキレンオキシド付加物を 99.5～10 重量%、好ましくは 90～30 重量%混合し、必要に応じて、有機酸、無機酸、有機アミンを 0.5～3 重量%添加して混練する。剪断力の強い攪拌機によって、メタノールを少量ずつ添加して乳化反転して青乳白色の乳化分散液とする。或いは変性シリコーンを 0.5～90 重量%、好ましくは 10～70 重量%と乳化剤として一価或いは二価アルコール又は芳香族アルコールのアルキレンオキシド付加物のリン酸エステルを 99.5～10 重量%、好ましくは 90～30 重量%混合し、混練する。剪断力の強い攪拌機によって、メタノールを少量ずつ添加して乳化反転して青乳白色の乳化分散液とする。更には、変性シリコーンを 0.5～90 重量%、好ましくは 10～70 重量%と乳化剤として一価或いは二価アルコール又は芳香族アルコールのアルキレンオキシド付加物のジカルボン酸モノエステルとその他の界面活性剤の混合物（混合比 10～100/90～0 重量%）を 99.5～10 重量%、好ましくは 90～30 重量%混合し、混練する。剪断力の強い攪拌機によって、メタノールを少量ずつ添加して乳化反転して青乳白色の乳化分散液とする。かかる本発明の方法によれば、水を全く或いは殆ど含有しないメタノールエマルジョンを製造する事が出来る。

【0015】

【実施例】以下実施例により具体的に説明するが、ここ

## 溶液安定性

テストNo.	原液 (20%)	希釈液 (1%)
実施例 1	1ヶ月の静置で沈降物、 分離はなく安定	1週間の静置で沈降物、 分離はなく安定
実施例 2	同 上	同 上
実施例 3	同 上	同 上
実施例 4	同 上	同 上
実施例 5	同 上	同 上
実施例 6	同 上	同 上
比較例 1	同 上	同 上

【0024】粒度分布の評価方法  
レーザー回折／散乱式粒度分布測定装置 LA-910  
(堀場製作所製)を使用し、平均粒子径を測定した。本  
発明では平均粒子径が $0.3\mu\text{m}$ 以下であれば製品安定  
性、希釈安定性が良好で好ましい。

【0025】

20 【発明の効果】本発明によれば、変性シリコーンを一価  
或いは二価アルコール又は芳香族アルコールのアルキレ  
ンオキシド付加物をメタノールで乳化分散させる事によ  
り、安定なメタノールエマルジョン組成物を得ることが  
出来る。

に記載した実施例に限定されるものではない。尚、以下の実施例に示される％は、特に限定しない限り重量％を示す。

#### 実施例 1

粘度が 25℃で 1700 センチストークス、アミノ当量が 3400 のアミノ変性シリコーン 40 部とポリオキシエチレン（以下 P O E と略す）10 モルオチクルフェニルエーテル 60 部を混合し、これに氷酢酸 0.5 部を添加して剪断力の強い攪拌機で混練する。窒素気流下でメタノール 400 部を徐々に投入し、乳化反転させると固形分 20％の青乳白色のメタノールエマルジョンが得られる。

#### 【0016】実施例 2

実施例 1 で使用したアミノ変性シリコーン 40 部と P O E（10）ノニルフェニルエーテルリン酸エステル（リン酸化度 0.2）60 部を混合し、剪断力の強い攪拌機で混練する。窒素気流下でメタノール 400 部を徐々に投入し、乳化反転させると固形分 20％の青乳白色のメタノールエマルジョンが得られる。

#### 【0017】実施例 3

実施例 1 で使用したアミノ変性シリコーン 40 部と P O E（9）sec アルキルエーテルと無水コハク酸から得られるジカルボン酸モノエステル 30 部及び P O E（10）オレイルエーテル 30 部を混合し、剪断力の強い攪拌機で混練する。窒素気流下でメタノール 400 部を徐々に投入し、乳化反転させると固形分 20％の青乳白色のメタノールエマルジョンが得られる。

#### 【0018】実施例 4

\*実施例 1 で使用したアミノ変性シリコーン 40 部と 25℃における粘度が 100 c s t で、ポリエーテル基が 50 モル付加したポリエーテル変性シリコーン 60 部を混合し、剪断力の強い攪拌機で混練する。窒素気流下でメタノール 400 部を徐々に投入し、乳化反転させると固形分 20％の青乳白色のメタノールエマルジョンが得られる。

#### 【0019】実施例 5

25℃における粘度が 100 c s t、カルボキシル当量が 1250 のカルボキシ変性シリコーン 30 部とジエタノールアミン 30 部及び P O E（8）オレイルエーテル 40 部を混合し、剪断力の強い攪拌機で混練する。窒素気流下でメタノール 400 部を徐々に投入し、乳化反転させると固形分 20％の青乳白色のメタノールエマルジョンが得られる。

#### 【0020】実施例 6

25℃における粘度が 100 c s t、エポキシ当量が 2800 のエポキシ変性シリコーン 30 部とジエタノールアミン 30 部及び P O E（9）ノニルフェニルエーテル 40 部を混合し、剪断力の強い攪拌機で混練する。窒素気流下でメタノール 400 部を徐々に投入し、乳化反転させると固形分 20％の青乳白色のメタノールエマルジョンが得られる。

#### 【0021】比較例 1

実施例 1 で使用したアミノ変性シリコーンは簡単に水で安定なエマルジョンになるので、これを比較例とした。

#### 【0022】

#### \* 【表 1】

#### 粒度分布と乳化分散状態

テスト No.	乳化分散状態	平均粒子径 (μm)
実施例 1	乳青白色で均一な乳化分散液	0.088
実施例 2	同 上	0.127
実施例 3	同 上	0.144
実施例 4	同 上	0.148
実施例 5	同 上	0.151
実施例 6	同 上	0.234
比較例 1	同 上	0.086

#### 【0023】

#### 【表 2】